

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
⑪ DE 3926344 A 1

⑤ Int. Cl. 5:  
C 07 C 309/22  
C 07 C 303/06

⑳ Aktenzeichen: P 39 26 344.4  
㉔ Anmeldetag: 9. 8. 89  
㉕ Offenlegungstag: 28. 2. 91

DE 3926344 A 1

㉑ Anmelder:  
Henkel KGaA, 4000 Düsseldorf, DE

㉒ Vertreter:  
Moll, W., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat., 8000 München;  
Delfs, K., Dipl.-Ing.; Mengdehl, U., Dipl.-Chem.  
Dr.rer.nat.; Niebuhr, H., Dipl.-Phys. Dr.phil.habil.,  
2000 Hamburg; Glawe, U., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.,  
Pat.-Anwälte, 8000 München

㉓ Erfinder:  
Behler, Ansgar, Dr., 4250 Bottrop, DE; Anzinger,  
Hermann, Dr.; Vogt, Michael, Dr., 4000 Düsseldorf,  
DE

⑤4 Verfahren zur Herstellung von hellfarbigen Ölsäuresulfonaten

Ein Verfahren zur Herstellung von hellfarbigen Ölsäuresulfonaten durch kontinuierliche Sulfonierung einer technischen Ölsäure mit einem Ölsäuregehalt von 65 bis 85 Gew.-% und einem Linolsäuregehalt von bis zu 13 Gew.-% mit gasförmigem Schwefeltrioxid in einem Molverhältnis von technischer Ölsäure zu Schwefeltrioxid von 1 : 0,8 bis 1 : 1,0, Neutralisation und Hydrolyse des sauren Sulfonierungsproduktes mit wäßrigen Basen und Bleichung des neutralisierten und hydrolysierten Sulfonierungsproduktes liefert Ölsäuresulfonate mit Klettfarbzahlen von höchstens 100.

DE 3926344 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von hellfarbigen Ölsäuresulfonaten.

Die Herstellung von Ölsäuresulfonaten durch Umsetzung von technischen Ölsäureschnitten mit gasförmigem Schwefeltrioxid ist aus der GB-C 12 78 421 bekannt. Diese Veröffentlichung macht folgende Angaben über die Farbe der dabei erhaltenen Ölsäuresulfonate:

1. Die Farbe der Sulfonierungsprodukte ist abhängig von den Reaktionsbedingungen, insbesondere der Kontaktzeit im Reaktor und der Temperatur der dem Reaktor zugeführten Ausgangsprodukte.
2. Die Farbe der Sulfonierungsprodukte ist abhängig von der Menge an eingesetztem Schwefeltrioxid, wobei ein Überschuß von mehr als 15 Mol-%, bezogen auf Ölsäure, schlechtere Farben bei nur geringer Steigerung des Umsetzungsgrades ergeben.
3. Die Farbe der Sulfonierungsprodukte ist abhängig von dem Gehalt an polyungesättigten Fettsäuren in der eingesetzten technischen Ölsäure, wobei ein Gehalt von mehr als 3% an diesen polyungesättigten Fettsäuren zu schlechten Farben der Sulfonierungsprodukte führt.

Es gibt auf dem Markt zahlreiche technische Ölsäurequalitäten, insbesondere solche aus nachwachsenden natürlichen Rohstoffen wie Rindertalg, Schweineschmalz, Olivenöl, Sonnenblumenöl und Palmkernöl, die Gehalte an polyungesättigten Fettsäuren von mehr als 3% aufweisen und die bisher nicht nach dem aus der GB-PC 12 78 421 bekannten Verfahren unter Bildung hellfarbiger Ölsäuresulfonate sulfoniert werden konnten. Somit ist das Verfahren der Erfindung auf die Herstellung hellfarbiger Ölsäuresulfonate gerichtet, die sich aus technischen Ölsäurequalitäten mit höherem Gehalt an polyungesättigten Fettsäuren unter Verwendung von gasförmigem Schwefeltrioxid als Sulfonierungsmittel erhalten lassen.

Das Verfahren der Erfindung umfaßt die folgenden Stufen:

- a) kontinuierliche Sulfonierung einer technischen Ölsäure mit einem Ölsäuregehalt von 65 bis 85 Gew.-% und einem Linolsäuregehalt bis zu 13 Gew.-%, Rest (auf 100 Gew.-%), andere gesättigte oder ungesättigte Fettsäuren mit 10 bis 22 Kohlenstoffatomen, mit gasförmigem Schwefeltrioxid in einem Molverhältnis von in der technischen Ölsäure vorhandenen olefinischen Doppelbindungen zu Schwefeltrioxid von 1 : 0,8 bis 1,0;
- b) Neutralisation und Hydrolyse des in Stufe a) erhaltenen sauren Sulfonierungsproduktes mit wäßrigen Basen und
- c) Bleichung des in Stufe b) als wäßrige Lösung erhaltenen Ölsäuresulfonates sowie gegebenenfalls
- d) Konzentrierung der in Stufe c) erhaltenen, wäßrigen Lösung des gebleichten Ölsäuresulfonates.

Die in dem Verfahren der Erfindung einzusetzende technische Ölsäure enthält andere gesättigte oder ungesättigte Fettsäuren mit 10 bis 22 Kohlenstoffatomen, d. h. Fettsäuren, die nicht Ölsäure und Linolsäure sind und die üblicherweise in technischen Ölsäurequalitäten als Begleitstoffe enthalten sind, z. B. Caprin-, Laurin-, Myristin-, Myristolein-, Palmitin-, Palmitolein-, Stearin-, Linolen-, Arachin-, Gadolein-, Behen- und Erucasäure. Zweifach und mehr als zweifach ungesättigte Fettsäuren, die nicht Linolsäure sind, können in einer Menge enthalten sein, die bevorzugt nicht mehr als 2 Gew.-% beträgt.

Gemäß dem Verfahren der Erfindung wird das in der o. g. Stufe a) erhaltene saure Sulfonierungsprodukt mit wäßrigen Basen neutralisiert und hydrolysiert. Dabei reagieren die bei der Sulfonierungsreaktion gebildeten Sulfonsäuregruppen unter Bildung der entsprechenden Salze; weiterhin werden im Verlauf der Sulfonierung möglicherweise gebildete Sultone hydrolysiert. Typische Beispiele für die in der Neutralisation und Sulfonierung einsetzbaren wäßrigen Basen sind wäßrige Lösungen von Oxiden bzw. Hydroxiden von Alkalimetallen wie Natrium, Kalium oder Lithium oder von Erdalkalimetallen wie Magnesium oder Calcium oder organischer Basen wie Ammoniak, Ethanolamin, Diethanolamin oder Triethanolamin. Im allgemeinen ist die Verwendung von wäßriger Natronlauge bevorzugt.

Gemäß dem Verfahren der Erfindung wird das in Stufe b) erhaltene Ölsäuresulfonat gebleicht; hierbei können die bei der Bleichung oberflächenaktiver Sulfonate und Sulfate üblichen Methoden verwendet werden. Es ist möglich und für Verfahren im technischen Maßstab auch vorteilhaft, die Stufen der Neutralisation und Hydrolyse sowie des Bleichens gleichzeitig durchzuführen. Das gebleichte Reaktionsprodukt kann anschließend, falls erwünscht, durch Entfernung von Wasser, z. B. durch Destillation, konzentriert werden.

Es war aufgrund des eingangs diskutierten Standes der Technik nicht zu erwarten gewesen, daß die Sulfonierung von technischen Ölsäurequalitäten mit einem Linolsäuregehalt bis zu 13 Gew.-% insbesondere im Bereich von 4 bis 12 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der technischen Ölsäure, die Herstellung von bleichbaren Ölsäuresulfonaten ermöglicht.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens der Erfindung sulfoniert man eine technische Ölsäure, die einen Linolsäuregehalt im Bereich von 4 bis 13 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der technischen Ölsäure, aufweist.

Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung sulfoniert man die technische Ölsäure mit dem gasförmigen Schwefeltrioxid in einem Molverhältnis von in der technischen Ölsäure vorhandenen olefinischen Doppelbindungen zu Schwefeltrioxid im Bereich von 1 : 0,90 bis 0,98. Innerhalb dieses Bereiches lassen sich nach dem Bleichen besonders hell gefärbte Ölsäuresulfonate erhalten.

Die Sulfonierungsstufe des Verfahrens der Erfindung kann in den üblichen Reaktoren für die Umsetzung geeigneter Reaktanden mit gasförmigem Schwefeltrioxid durchgeführt werden; derartige Reaktoren sind z. B. in G. Dieckelmann, H.J. Heinz, The Basics of Industrial Oleochemistry, Peter Pomp GmbH, S. 111 bis 128 (1988)

beschrieben. Die Sulfonierung in Reaktoren vom Typ der Fallfilmreaktoren ist bevorzugt, wobei es vorteilhaft ist, für die Sulfonierung ein 1 bis 10 Vol.-% Schwefeltrioxid enthaltendes inertes Gas zu verwenden. Bevorzugte Bedingungen für die Sulfonierung sind Reaktionstemperaturen im Bereich von 40 bis 80, insbesondere von 40 bis 60°C.

Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung neutralisiert und hydrolysiert man die sauren Sulfonierungsprodukte bei Temperaturen im Bereich von 60 bis 95°C, insbesondere 80 bis 90°C, vorzugsweise innerhalb von 1 bis 8 Stunden und bei pH-Werten im Bereich von 5 bis 9.

Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform des Verfahrens der Erfindung bleicht man das neutralisierte und hydrolysierte Sulfonierungsprodukt mit wäßriger Wasserstoffperoxidlösung. Dabei können Lösungen mit einem Gehalt von 20 bis 90 Gew.-% Wasserstoffperoxid verwendet werden. Im allgemeinen setzt man die Wasserstoffperoxidlösung in einer Menge von 1 bis 4 Gew.-% Wasserstoffperoxid, bezogen auf Aktivsubstanzgehalt in dem neutralisierten und hydrolysierten Sulfonierungsprodukt, ein. Die Bleichung wird bevorzugt im pH-Bereich von 5 bis 9 durchgeführt.

Weiterhin hat es sich zum Erhalt hellfarbiger Ölsäuresulfonate als besonders vorteilhaft erwiesen, wenn man als Ausgangsprodukt eine destillierte technische Ölsäure einsetzt, die z. B. aus natürlichen Fetten und Ölen durch Umnetztrennung und/oder Fettspaltung erhalten worden ist, und die nach der Destillation höchstens 1 Monat unter Luftzutritt gelagert worden ist.

Mittels des Verfahrens der Erfindung lassen sich technische Ölsäuresulfonate herstellen, die nach dem Bleichen Klettfarbzahlen von höchstens 100, insbesondere von höchstens 50, aufweisen.

Die Erfindung beruht somit auf der Erkenntnis, daß die folgenden Maßnahmen — einzeln oder in Kombination miteinander — zum Erhalt von hellfarbigen Ölsäuresulfonaten durch Sulfonierung einer technischen Ölsäure mit gasförmigem Schwefeltrioxid, Neutralisation und Hydrolyse sowie Bleichung von Bedeutung sind:

- ein Molverhältnis von technischer Ölsäure zu Schwefeltrioxid von 1 : 0,8 bis 1,0, insbesondere von 1 : 0,9 bis 0,98,
- ein Linolsäuregehalt von maximal 13 Gew.-%, insbesondere von 4 bis 12 Gew.-%;
- eine möglichst frisch destillierte Ölsäurequalität, die nach der Destillation nicht länger als 1 Monat unter Luftzutritt gelagert sein soll;
- eine Bleichung mit wäßrigen Wasserstoffperoxidlösungen in einer Menge entsprechend 0,5 bis 4, insbesondere 1,0 bis 2 Gew.-% Wasserstoffperoxid, bezogen auf aktive Substanz in den erhaltenen wäßrigen Lösungen des Ölsäuresulfonates.

Die Erfindung wird im folgenden anhand von bevorzugten Ausführungsbeispielen näher erläutert, wobei auf die am Schluß der Beschreibung befindliche Tabelle Bezug genommen wird.

Die Tabelle 1 enthält für 7 verschiedene, erfindungsgemäß einzusetzende, handelsübliche technische Ölsäurequalitäten die gaschromatografisch ermittelten Zusammensetzungen (in Flächenprozent) und die Säurezahl (SZ) sowie die Jodzahl (JZ); weiterhin die Klett-Farbzahl nach dem Bleichen. Weiterhin enthält die Tabelle die entsprechenden Werte für eine zu Vergleichszwecken eingesetzte Ölsäure A mit einem außerhalb des beanspruchten Bereiches liegenden Linolsäuregehalt.

Die in den eingesetzten technischen Ölsäurequalitäten ermittelten Fettsäuren sind in einer verkürzten Schreibweise wiedergegeben. Die tiefgestellte Zahl nach dem Buchstaben C bedeutet die Zahl der Kohlenstoffatome in der Kette; die Anzahl der Striche die Zahl der in der Kette vorhandenen olefinischen Doppelbindungen. So bedeutet z. B. C<sub>18</sub> Stearinsäure, C<sub>18</sub>' Ölsäure, C<sub>18</sub>'' Linolsäure und C<sub>18</sub>''' Linolensäure.

Die eingesetzten Ölsäurequalitäten Nr. 1 bis 7 sowie A waren folgender Herkunft:

Nr. 1: aus Rindertalg

Nr. 2: aus Olivenöl

Nr. 3: aus Sonnenblumenöl

Nr. 4: aus Palmkernöl

Nr. 5: aus Olivenöl

Nr. 6: aus Rindertalg

Nr. 7: aus Rindertalg

A : aus Raps.

Die vorgenannten Ölsäurequalitäten sind im Handel erhältliche Produkte.

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Sulfonierung von technischer Ölsäure.

Die Sulfonierungen wurden in einem Fallfilmreaktor aus Glas vorgenommen, der im wesentlichen aus einem von einem Heiz- und Kühlmantel umgebenen Rohr mit einer Länge von 1100 mm und einem Innendurchmesser von 6 mm bestand. Der Reaktor war am Kopf mit einer Aufgabeeinrichtung für die Ölsäure und mit einem Gaseinleitungsrohr versehen. Gasförmiges Schwefeltrioxid, erzeugt durch Erhitzen von Oleum, wurde mit Stickstoff auf eine Konzentration von 5 Vol.-% Schwefeltrioxid verdünnt und für die Sulfonierung eingesetzt.

Die Ölsäure wurde mit einer konstanten Geschwindigkeit von 550 g/h aufgegeben. Die Zufuhr des Schwefeltrioxid/Stickstoff-Gemisches wurde so eingestellt, daß das Molverhältnis von in der technischen Ölsäure vorhandenen olefinischen Doppelbindungen (errechnet aus der Jodzahl) zu Schwefeltrioxid 1 : 0,90 betrug. Mit Hilfe eines Wasserkreislaufs durch den Reaktormantel wurde die Reaktionstemperatur der Sulfonierung bei 50°C gehalten.

Nach dem Verlassen des Reaktors wurde das Reaktionsgemisch in einem Becherglas, das 25 Gew.-%-ige Natronlauge enthielt, aufgefangen und anschließend bei einem pH-Wert von 8 bis 9 zwei Stunden lang auf 90°C erhitzt.

Das hydrolysierte Produkt wurde bei Umgebungstemperatur (ca. 20°C) portionsweise mit zwei Gew.-%

Wasserstoffperoxid, bezogen auf aktive Substanz, zugesetzt in Form einer 35 Gew.-%-igen wäßrigen Wasserstoffperoxidlösung, versetzt.

Es wurden gebleichte, hellgelbe, in Wasser klargelöste Produkte erhalten. Das mit der Ölsäure Nr. 4 gemäß Tabelle 1 erhaltene Produkt wies die folgenden Kennzahlen auf:

5	waschaktive Substanz (nach Epton; MG = 405)	37,0%
	unsulfonierbare Substanz (Petrolether-Extrakt)	4,5%
	Natriumsulfat	1,1%
	Trockenrückstand	46,1%
10	Klett-Farbzahl (1 cm-Rundküvette)	12

Die Bestimmung der Klett-Farbzahl erfolgte in einem Klett-Summerson-Photometer mit Blaufilter (400 bis 450 nm) unter Verwendung von 1 cm-Rundküvetten.

15 Die mit den oben genannten Ölsäurequalitäten bei unterschiedlichen Lagerzeiten und verschiedenen Molverhältnissen von in dem eingesetzten Ölsäuregemisch vorhandenen Doppelbindungen zu Schwefeltrioxid erhaltenen Klett-Farbzahlen sind in Tabelle 2 am Schluß der Beschreibung zusammengefaßt. Es zeigt sich aus den Versuchen mit der Ölsäure Nr. 6, daß eine Lagerzeit von sechs Monaten im Vergleich zu einer frisch destillierten Ölsäure (Lagerzeit = 0 Monate) zu erheblich schlechteren Klett-Farbzahlen führt. Bereits eine Lagerzeit von 20 mehr als einem Monat (unter Luftzutritt) führt zu einer merklichen Verschlechterung der Klettfarbzahl. Wie sich aus dem Versuch mit der technischen Ölsäure A ergibt, liefern Ölsäurequalitäten mit einem Linolsäuregehalt von über 13% Ölsäuresulfonate, die nicht mehr bleichbar sind.

Tabelle 1

## Eingesetzte technische Ölsäuren

30	Zusammen- setzung	Ölsäure Nr. 1	2	3	4	5	6	7	A
	C <sub>12</sub>	0,1			0,5		0,4	0,2	—
	C <sub>14</sub>	2,7	0,1	< 0,5	1,2		2,1	2,6	
	C <sub>14'</sub>	0,8					0,3	2,4	0,5
35	C <sub>15</sub>	0,5					0,4	0,4	—
	C <sub>16</sub>	4,1	16,2	3,5	4,3	4,6	4,6	3,7	5,5
	C <sub>16'</sub>	5,4	1,1	< 1	0,3	1,0	5,0	10,3	
	C <sub>17</sub>	1,3	0,2	< 1	0,4	0,2	1,2	2,5	
	C <sub>18</sub>	1,0	2,3	3,6	1,0	1,6	0,9	0,9	1,5
40	C <sub>18'</sub>	73,3	68,7	82,8	80,0	82,7	70,7	72,6	56
	C <sub>18''</sub>	8,7	10,1	8,4	11,0	8,1	11,8	2,7	21,5
	C <sub>18'''</sub>	1,0	0,5	< 1	0,2	0,7	0,6	0,5	10,5
	C <sub>20</sub>	0,1	0,3	0,1	0,2	0,3	0,2	0,2	0,5
	C <sub>20'</sub>	1,1	0,4	< 1	0,2	0,3	1,8	1,0	1,5
45	SZ	201,7	200,0	196,3	199,8	194,7	200,4	202,7	199
	JZ	93,5	85,1	86,5	92,5	92,3	93,8	85,2	122

Tabelle 2

Einfluß von Lagerzeiten und Molverhältnissen auf die Klett-Farbzahl

aus Ölsäure Nr.	Lagerzeit (Monate)	Molverhältnis $C=C:SO_3$	Sulfiergrad (%)	Klett-Farbzahl	
1	0	0,98	86,4	36	5
1	1	1,0	90,2	38	10
1	2	0,90	87,1	46	
2	0	0,94	81,5	21	
3	0	0,94	85,7	19	
4	0	0,97	90,1	39	
4	0	0,94	86,2	12	15
5	0	0,91	85,0	23	
6	0	0,92	87,0	45	
6	6	0,90	84,5	98	
6	6	0,97	88,6	165	
7	0	0,94	83,5	10	20
A	0	0,94	90,5	> 600	

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von hellfarbigen Ölsäuresulfonaten mit den Stufen
  - a) kontinuierliche Sulfonierung einer technischen Ölsäure mit einem Ölsäuregehalt von 65 bis 85 Gew.-% und einem Linolsäuregehalt bis zu 13 Gew.-%, Rest (auf 100 Gew.-%), andere gesättigte oder ungesättigte Fettsäuren mit 10 bis 22 Kohlenstoffatomen, mit gasförmigem Schwefeltrioxid in einem Molverhältnis von in der technischen Ölsäure vorhandenen olefinischen Doppelbindungen zu Schwefeltrioxid von 1 : 0,8 bis 1,0,
  - b) Neutralisation und Hydrolyse des in Stufe a) erhaltenen sauren Sulfonierungsproduktes mit wäßrigen Basen und
  - c) Bleichung des in Stufe b) als wäßrige Lösung erhaltenen Ölsäuresulfonates
 sowie gegebenenfalls
  - d) Konzentrierung der in Stufe c) erhaltenen wäßrigen Lösung des Ölsäuresulfonates.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man eine technische Ölsäure sulfoniert, die einen Linolsäuregehalt im Bereich von 4 bis 13 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der technischen Ölsäure, aufweist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die technische Ölsäure mit dem gasförmigen Schwefeltrioxid in einem Molverhältnis von in der technischen Ölsäure vorhandenen olefinischen Doppelbindungen zu Schwefeltrioxid im Bereich von 1 : 0,90 bis 1 : 0,98 sulfoniert.
4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Sulfonierung in einem Fallfilmreaktor durchführt.
5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man für die Sulfonierung ein 1 bis 10 Vol.-% Schwefeltrioxid enthaltendes, inertes Gas verwendet.
6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Sulfonierung bei Temperaturen im Bereich von 40 bis 80, insbesondere 40 bis 60°C, durchführt.
7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die sauren Sulfonierungsprodukte bei Temperaturen im Bereich von 60 bis 95°C, insbesondere von 80 bis 90°C, neutralisiert und hydrolysiert.
8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die sauren Sulfonierungsprodukte innerhalb von 1 bis 8 Stunden neutralisiert und hydrolysiert.
9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die sauren Sulfonierungsprodukte bei pH-Werten im Bereich von 5 bis 9 neutralisiert und hydrolysiert.
10. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man die sauren Sulfonierungsprodukte mit wäßriger Alkalilauge neutralisiert und hydrolysiert.
11. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man das als wäßrige Lösung erhaltene Ölsäuresulfonat mit wäßriger Wasserstoffperoxidlösung bleicht.
12. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man die Bleichung des Ölsäuresulfonates bei pH-Werten im Bereich von 5 bis 9 durchführt.
13. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß man eine destillierte technische Ölsäure verwendet, die nach der Destillation höchstens 1 Monat unter Luftzutritt gelagert worden ist.
14. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß man technische Ölsäuresulfonate herstellt, die nach dem Bleichen Klettfarbzahlen von höchstens 100, insbesondere von höchstens 50, aufweisen.

— Leerseite —

Henkel  
Kommanditgesellschaft  
auf Aktien  
D 8572 PCT  
5 P 13480/89  
M/UM(#13)

07.08.1989

Process for the preparation of light-colored oleic acid sulfonates.

10 The invention relates to a process for the preparation of light-colored oleic acid sulfonates.

The preparation of oleic acid sulfonates by reaction of industrial oleic acid cuts with gaseous sulfur trioxide is known from GB-C 1,278,421. This publication makes the following statements on the color  
15 of the oleic acid sulfonates obtained by this process:

1. The color of the sulfonation products depends on the reaction conditions, in particular the contact time in the reactor and the temperature of the starting substances fed to the reactor.
- 20 2. The color of the sulfonation products depends on the amount of sulfur trioxide employed, an excess of more than 15 mol %, based on oleic acid, resulting in poorer colors with only a slight increase in the degree of conversion.
- 25 3. The color of the sulfonation products depends on the content of polyunsaturated fatty acids in the industrial oleic acid employed, a content of more than 3% of these polyunsaturated fatty acids leading to poor colors of the sulfonation products.

30 There are available on the market numerous industrial oleic acid grades, in particular those of regenerating naturally occurring raw materials, such as beef tallow, lard, olive oil, sunflower oil and palm-kernel oil, which have contents of polyunsaturated fatty  
35 acids of more than 3% and to date could not be sulfonated by the process known from GB-PC 1,278,421 to form light-colored oleic acid sulfonates. The process of the inven-

tion is thus directed towards the preparation of light-colored oleic acid sulfonates which can be obtained from industrial oleic acid grades having a relatively high content of polyunsaturated fatty acids using gaseous sulfur trioxide as the sulfonating agent.

The process of the invention comprises the following stages:

- a) continuous sulfonation of an industrial oleic acid having an oleic acid content of 65 to 85% by weight and a linoleic acid content of up to 13% by weight, the remainder (to 100% by weight) being other saturated or unsaturated fatty acids having 10 to 22 carbon atoms, using gaseous sulfur trioxide in a molar ratio of olefinic double bonds present in the industrial oleic acid to sulfur trioxide of 1 : 0.8 to 1.0;
- b) neutralization and hydrolysis of the acid sulfonation product obtained in stage a) with aqueous bases and
- c) bleaching of the oleic acid sulfonate obtained in stage b) as an aqueous solution, and if appropriate
- d) concentration of the aqueous solution, obtained in stage c), of the bleached oleic acid sulfonate.

The industrial oleic acid to be employed in the process of the invention contains other saturated or unsaturated fatty acids having 10 to 22 carbon atoms, that is to say fatty acids which are not oleic acid or linoleic acid and which are usually contained as concomitant substances in industrial oleic acid grades, for example capric, lauric, myristic, myristoleic, palmitic, palmitoleic, stearic, linolenic, arachinic, gadoleic, behenic and erucic acid. Fatty acids which are di-unsaturated and more than di-unsaturated and are not linoleic acid can be contained in an amount which is preferably not more than 2% by weight.

According to the process of the invention, the acid sulfonation product obtained in the above-mentioned stage a) is neutralized and hydrolyzed with aqueous bases. During this procedure, the sulfonic acid groups



formed during the sulfonation reaction react to form the corresponding salts; sultones which are possibly formed are furthermore hydrolyzed in the course of the sulfonation. Typical examples of the aqueous bases which can be employed in the neutralization and sulfonation are aqueous solutions of hydroxides of alkali metals, such as sodium, potassium or lithium, or of oxides and hydroxides of alkaline earth metals, such as magnesium or calcium, ammonia or organic bases, such as ethanolamine, diethanolamine or triethanolamine. The use of aqueous sodium hydroxide solution is in general preferred.

According to the process of the invention, the oleic acid sulfonate obtained in stage b) is bleached; the methods customary for the bleaching of surface-active sulfonates and sulfates can be used here. It is possible, and also advantageous for processes on an industrial scale, for the stages of neutralization and hydrolysis and of bleaching to be carried out simultaneously. The bleached reaction product can then, if desired, be concentrated by removal of water, for example by distillation.

On the basis of the prior art discussed at the outset, it was not to have been expected that the sulfonation of industrial oleic acid grades having a linoleic acid content of up to 13% by weight, in particular in the range from 4 to 12% by weight, based on the total weight of the industrial oleic acid, enables bleachable oleic acid sulfonates to be prepared.

According to a preferred embodiment of the process of the invention, an industrial oleic acid which has a linoleic acid content in the range from 4 to 13% by weight, based on the total weight of the industrial oleic acid, is sulfonated.

According to another advantageous embodiment of the invention, the industrial oleic acid is sulfonated with the gaseous sulfur trioxide in a molar ratio of olefinic double bonds present in the industrial oleic acid to sulfur trioxide in the range from 1 : 0.90 to 0.98. Within this range, particularly light-colored oleic

acid sulfonates can be obtained after bleaching.

5 The sulfonation stage of the process of the invention can be carried out in the customary reactors for the reaction of suitable reactants with gaseous sulfur trioxide; such reactors are described, for example, in G. Dieckelmann, H.J. Heinz, The Basics of Industrial Oleochemistry, Peter Pomp GmbH, pages 111 to 128 (1988). The sulfonation in reactors of the falling film reactor type is preferred. It is advantageous to use  
10 an inert gas containing 1 to 10% by volume of sulfur trioxide for the sulfonation. Preferred conditions for the sulfonation are reaction temperatures in the range from 40 to 80, in particular from 40 to 60°C.

15 According to another advantageous embodiment of the invention, the acid sulfonation products are neutralized and hydrolyzed at temperatures in the range from 60 to 95°C, in particular 80 to 90°C, preferably in the course of 1 to 8 hours at a pH in the range from 5 to 9.

20 According to another advantageous embodiment of the process of the invention, the neutralized and hydrolyzed sulfonation product is bleached with aqueous hydrogen peroxide solution. Solutions having a content of 20 to 90% by weight of hydrogen peroxide can be used here. In general, the hydrogen peroxide solution is  
25 employed in an amount of 1 to 4% by weight of hydrogen peroxide, based on the active substance content in the neutralized and hydrolyzed sulfonation product. The bleaching is preferably carried out in the pH range from 5 to 9.

30 To obtain light-colored oleic acid sulfonates, it has furthermore proved to be particularly advantageous for the starting substance employed to be a distilled industrial oleic acid which has been obtained, for example, from naturally occurring fats and oils by the hydrophilization process in combination with preceding or  
35 subsequent lipolysis, and which has been stored for not more than 1 month in contact with air after the distillation.

Industrial oleic acid sulfonates which have Klett

color numbers of not more than 100, in particular of not more than 50, after bleaching can be prepared by means of the process of the invention.

The invention is thus based on the finding that the following measures - individually or in combination with one another - are of importance for obtaining light-colored oleic acid sulfonates by sulfonation of an industrial oleic acid with gaseous sulfur trioxide, neutralization and hydrolysis and bleaching:

- a molar ratio of industrial oleic acid to sulfur trioxide of 1 : 0.8 to 1.0, in particular of 1 : 0.9 to 0.98,
- a linoleic acid content of not more than 13% by weight, in particular of 4 to 12% by weight;
- an oleic acid grade which is as freshly distilled as possible and which should not be kept for longer than 1 month with access of air after the distillation;
- bleaching with aqueous hydrogen peroxide solutions in an amount corresponding to 0.5 to 4, in particular 1.0 to 2% by weight of hydrogen peroxide, based on the active substance in the resulting aqueous solutions of the oleic acid sulfonate.

The invention is illustrated in more detail below with the aid of preferred embodiments, reference being made to the table at the end of the description.

Table 1 contains, for 7 different commercially available industrial oleic acid grades to be employed according to the invention, the compositions (in percentage areas) determined by gas chromatography, the acid number (AN) and the iodine number (IN); and furthermore the Klett color number after bleaching. The table furthermore contains the corresponding values for an oleic acid A employed for comparison purposes and having a linoleic acid content which lies outside the range claimed.

The fatty acids determined in the industrial oleic acid grades employed are reproduced in an abbreviated notation. The subscript after the letter C denotes

the number of carbon atoms in the chain; the number of primes denotes the number of olefinic double bonds present in the chain. Thus, for example,  $C_{18}$  denotes stearic acid,  $C_{18}'$  oleic acid,  $C_{18}''$  linoleic acid and  $C_{18}'''$  linolenic acid.

The oleic acid grades No. 1 to 7 and A employed were of the following origin:

- No. 1: from beef tallow,
- No. 2: from olive oil,
- No. 3: from sunflower oil,
- No. 4: from palm-kernel oil,
- No. 5: from olive oil,
- No. 6: from beef tallow,
- No. 7: from beef tallow,
- A : from rape seed oil.

The abovementioned oleic acid grades are commercially available products.

General working instructions for the sulfonation of industrial oleic acid.

The sulfonations were carried out in a falling film reactor of glass, which essentially consisted of a tube 1,100 mm long and 6 mm in internal diameter surrounded by a heating and cooling jacket. The reactor was provided at the top with a device for introducing the oleic acid and with a gas inlet tube. Gaseous sulfur trioxide produced by heating oleum was diluted with nitrogen to a concentration of 5% by volume of sulfur trioxide and was employed for the sulfonation.

The oleic acid was introduced at a constant rate of 550 g/hour. The feed of the sulfur trioxide/nitrogen mixture was adjusted so that the molar ratio of olefinic double bonds present in the industrial oleic acid (calculated from the iodine number) to sulfur trioxide was 1 : 0.90. The reaction temperature of the sulfonation was kept at 50°C with the aid of a water circulation through the reactor jacket.

After leaving the reactor, the reaction mixture was collected in a glass beaker which contained a 25% by weight sodium hydroxide solution and then heated at 90°C

at a pH of 8 to 9 for two hours.

Two % by weight of hydrogen peroxide, based on the active substance and added in the form of a 35% strength by weight aqueous hydrogen peroxide solution, were added in portions to the hydrolyzed product at ambient temperature (about 20°C).

Bleached, pale yellow products dissolved in water to give a clear solution were obtained. The product obtained with oleic acid No. 4 according to Table 1 had the following characteristics:

washing active substance (according to Epton, see Nature 160 (1947), 759 and Tenside 4 (1967), 292; molecular weight = 405):	37.0 %
non-sulfonatable substance (petroleum ether extract):	4.5 %
sodium sulfate:	1.1 %
dry residue:	46.1 %
Klett color number (1 cm circular cell):	12

The Klett color number was determined in a Klett-Summerson photometer with a blue filter (400 to 450 nm) using 1 cm circular cells with an aqueous solution containing 5 % by weight of washing active substance.

The Klett color numbers obtained with the above-mentioned oleic acid grades after different storage times and with different molar ratios of double bonds present in the oleic acid mixture employed to sulfur trioxide are summarized in Table 2 at the end of the description. The experiments with oleic acid No. 6 show that a storage time of six months leads to considerably poorer Klett color numbers in comparison with freshly distilled oleic acid (storage time = 0 months). A storage time of more than one month (with access of air) already leads to a noticeable deterioration in the Klett color number. As shown by the experiment with the industrial oleic acid A, oleic acid grades having a linoleic acid content of more than 13% give oleic acid sulfonates which can no longer be bleached.

Table 1  
Industrial oleic acids employed

Oleic acid No. Composition	1	2	3	4	5	6	7	A
C <sub>12</sub>	0.1	-	-	0.5	-	0.4	0.2	-
C <sub>14</sub>	2.7	0.1	<0.5	1.2	-	2.1	2.6	0.5
C <sub>14</sub> <sup>i</sup>	0.8	-	-	-	-	0.3	2.4	
C <sub>15</sub>	0.5	-	-	-	-	0.4	0.4	-
C <sub>16</sub>	4.1	16.2	3.5	4.3	4.6	4.6	3.7	5.5
C <sub>16</sub> <sup>i</sup>	5.4	1.1	<1	0.3	1.0	5.0	10.3	-
C <sub>17</sub>	1.3	0.2	<1	0.4	0.2	1.2	2.5	-
C <sub>18</sub>	1.0	2.3	3.6	1.0	1.6	0.9	0.9	1.5
C <sub>18</sub> <sup>i</sup>	73.3	68.7	82.8	80.0	82.7	70.7	72.6	56
C <sub>18</sub> <sup>ii</sup>	8.7	10.1	8.4	11.0	8.1	11.8	2.7	21.5
C <sub>18</sub> <sup>iii</sup>	1.0	0.5	<1	0.2	0.7	0.6	0.5	10.5
C <sub>20</sub>	0.1	0.3	0.1	0.2	0.3	0.2	0.2	0.5
C <sub>20</sub> <sup>i</sup>	1.1	0.4	<1	0.2	0.3	1.8	1.0	1.5
AN	201.7	200.0	196.3	199.8	194.7	200.4	202.7	199
IN	93.5	85.1	86.5	92.5	92.3	93.8	85.2	122

Table 2  
Influence of storage times and molar ratios  
on the Klett color number

	from oleic acid no.	Storage time (months)	Molar ratio C=C : SO <sub>3</sub>	Degree of sulfonation (%)	Klett color number
5	1	0	0.98	86.4	36
	1	1	1.0	90.2	38
	1	2	0.90	87.1	46
10	2	0	0.94	81.5	21
	3	0	0.94	85.7	19
	4	0	0.97	90.1	39
	4	0	0.94	86.2	12
	5	0	0.91	85.0	23
15	6	0	0.92	87.0	45
	6	6	0.90	84.5	98
	6	6	0.97	88.6	165
	7	0	0.94	83.5	10
	A	0	0.94	90.5	>600

Henkel  
Kommanditgesellschaft  
auf Aktien  
D 8572  
P 13480/89  
M/UM(#13)

#### Patent Claims

1. A process for the preparation of a light-colored oleic acid sulfonate with the stages
  - a) continuous sulfonation of an industrial oleic acid having an oleic acid content of 65 to 85% by weight and a linoleic acid content of up to 13% by weight, the remainder (to 100% by weight) being other saturated or unsaturated fatty acids having 10 to 22 carbon atoms, using gaseous sulfur trioxide in a molar ratio of olefinic double bonds present in the industrial oleic acid to sulfur trioxide of 1 : 0.8 to 1.0,
  - b) neutralization and hydrolysis of the acid sulfonation product obtained in stage a) with aqueous bases and
  - c) bleaching of the oleic acid sulfonate obtained in stage b) as an aqueous solution, and if appropriate
  - d) concentration of the aqueous solution, obtained in stage c), of the oleic acid sulfonate.
2. The process as claimed in claim 1, wherein an industrial oleic acid which has a linoleic acid content in the range from 4 to 13% by weight, based on the total weight of the industrial oleic acid, is sulfonated.
3. The process as claimed in claim 1 or 2, wherein the industrial oleic acid is sulfonated with the gaseous sulfur trioxide in a molar ratio of olefinic double bonds present in the industrial oleic acid to sulfur trioxide in the range from 1 : 0.90 to 1 : 0.98.
4. The process as claimed in at least one of claims 1 to 3, wherein the sulfonation is carried out in a falling film reactor.
5. The process as claimed in at least one of claims 1 to 4, wherein an inert gas containing 1 to 10% by volume of sulfur trioxide is used for the sulfonation.



6. The process as claimed in at least one of claims 1 to 5, wherein the sulfonation is carried out at a temperature in the range from 40 to 80, in particular 40 to 60°C.
7. The process as claimed in at least one of claims 1 to 6, wherein the acid sulfonation product is neutralized and hydrolyzed at a temperature in the range from 60 to 95°C, in particular from 80 to 90°C.
8. The process as claimed in any one of claims 1 to 7, wherein the acid sulfonation product is neutralized and hydrolyzed in the course of 1 to 8 hours.
9. The process as claimed in any one of claims 1 to 8, wherein the acid sulfonation product is neutralized and hydrolyzed at a pH in the range from 5 to 9.
10. The process as claimed in any one of claims 1 to 9, wherein the acid sulfonation product is neutralized and hydrolyzed with an aqueous alkali metal hydroxide solution.
11. The process as claimed in any one of claims 1 to 10, wherein the oleic acid sulfonate obtained as an aqueous solution is bleached with aqueous hydrogen peroxide solution.
12. The process as claimed in any one of claims 1 to 11, wherein the bleaching of the oleic acid sulfonate is carried out at a pH in the range from 5 to 9.
13. The process as claimed in any one of claims 1 to 12, wherein a distilled industrial oleic acid which has been stored for not more than 1 month in contact with air after the distillation is used.
14. The process as claimed in any one of claims 1 to 13, wherein an industrial oleic acid sulfonate which has a Klett color number of not more than 100, in particular of not more than 50, after bleaching is prepared.

Process for the preparation of light-colored oleic acid sulfonates.

#### Abstract

A process for the preparation of light-colored oleic acid sulfonates by continuous sulfonation of an industrial oleic acid having an oleic acid content of 65 to 85% by weight and a linoleic acid content of up to 13% by weight with gaseous sulfur trioxide in a molar ratio of industrial oleic acid to sulfur trioxide of 1 : 0.8 to 1 : 1.0, neutralization and hydrolysis of the acid sulfonation product with aqueous bases and bleaching of the neutralized and hydrolyzed sulfonation product give oleic acid sulfonates having Klett color numbers of not more than 100.